

⑫ 公開特許公報(A) 平3-174414

⑬ Int. Cl.³C 08 F 20/06
A 61 F 5/44

識別記号

MLP

A

庁内整理番号

8620-4J
7603-4C
6737-4C

⑭ 公開 平成3年(1991)7月29日

A 61 F 13/18

3 0 7 A※

審査請求 未請求 請求項の数 13 (全12頁)

⑮ 発明の名称 高吸水性ポリマー組成物及びその製造方法ならびにそれからなる高
吸水性物品

⑯ 特 願 平2-219870

⑰ 出 願 平2(1990)8月20日

優先権主張 ⑱ 1989年9月28日 ⑲ 米国(US) ⑳ 413,760

㉑ 発 明 者 藤 浦 洋 二 京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋化成工業
株式会社内

㉒ 出 願 人 三洋化成工業株式会社 京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1

㉓ 出 願 人 ヘキスト セラニーズ アメリカ合衆国ニュージャージー州08876 サムエービル
コーポレーション ビー・オー・ボックス2500 ルート202-206

㉔ 代 理 人 弁理士 池内 寛幸
最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称

高吸水性ポリマー組成物及びその製造方法
ならびにそれからなる高吸水性物品

2. 特許請求の範囲

(1) (a) アクリル酸、水溶性多糖類および1分子
当たり少くとも2つの重合性エチレン性不飽和二重
結合を有する多官能モノマーから成る水溶液であ
って、前記アクリル酸と多糖類はその合計重量に
基づいてアクリル酸約90～100重量%、多糖
類約0～10重量%の範囲で用いられ、前記多官
能モノマーはアクリル酸のモル数に基づき約0.
075～1モル%の割合で用いられ、前記アクリ
ル酸ならびに多糖類はアクリル酸、多糖類および
水の重量に基づいて約5～30重量%である水溶
液に、

(b) 酸化還元系触媒と熱分解型フリーラジカル
開始剤から成り、酸化還元系触媒の還元剤の部分
がアクリル酸のモル数に対して約 6×10^{-5} ～ 2.5×10^{-3} モル%であり、酸化剤部分がアクリル

酸のモル数に対して約 3.4×10^{-3} ～ 0.42
モル%であり、また熱分解型フリーラジカル開始
剤がアクリル酸の重量に対して約0.1～0.4
重量%の量で含まれてなる酸化還元系触媒と熱分
解型フリーラジカル開始剤から成る触媒が、約5
～20℃の温度で前記水溶液に添加され、

(c) 発熱を伴う反応で、反応系は断熱条件下で
90℃を越えない最高温度まで上昇させられ、そ
れによってポリマーゲルを形成し、

(d) 残存モノマー含有量が1000ppm以下に
減少するのに十分な時間、反応系の温度を最高温
度の10℃以内に保ち、

(e) 塩基水溶液でポリマー中のカルボン酸基の
約50～100%を中和させ、

(f) カルボン酸基とイオン結合あるいは共有結
合を形成することができる少なくとも2つの基を
有する多官能化合物から成る後架橋剤をアクリル
酸のモル数に対して約0.05～15モル%の量
で加え、

(g) ポリマーを約10%重量以下の水分含有量

となるまで約 20℃～200℃の温度で加熱乾燥し、

(h) そしてポリマーを約 20～400メッシュの粒子サイズに粉碎する工程を含む高吸水性ポリマーの製造方法。

(2) 多糖類が天然デンプンである請求項 1 に記載の高吸水性ポリマー組成物の製造方法。

(3) 多官能モノマーは約 0.1～0.3 モル%の量であり、酸化還元系触媒の還元剤の部分は約 6×10^{-4} ～ 2.5×10^{-3} モル%の量であり、酸化剤の部分は約 0.15～0.25 モル%の量であり、熱分解型フリーラジカル開始剤は約 0.25～0.35 重量%の量で含まれ、そして後架橋剤は約 0.05～0.15 モル%の量である請求項 1 に記載の高吸水性ポリマー組成物の製造方法。

(4) 反応系の最高温度が約 60℃～75℃であり、反応系が最高温度の 5℃内に保たれてなる請求項 1 に記載の高吸水性ポリマー組成物の製造方法。

アクリル酸のモル数に対して約 0.05～1.5 モル%の量の多官能化合物から成る後架橋剤で後架橋されており、水分含有量が 10 重量%以下で、約 20～400メッシュの粒子サイズを有し、最低 28 g/g の加圧下の吸収性、最低 35 g/g の再吸収能力および最低 8.0×10^4 dyne/cm の弾性率を有する高吸水性ポリマー組成物。

(9) 多糖類が天然デンプンである請求項 8 に記載の高吸水性ポリマー組成物。

(10) 多官能モノマーが約 0.1～0.3 モル%の量で含まれ、後架橋剤が約 0.05～0.15 モル%の量で含まれる請求項 8 に記載の高吸水性ポリマー組成物。

(11) 多官能モノマーがテトラアリルオキシエタンであり後架橋剤がエチレングリコールのジグリシジルエーテルである請求項 8 に記載の高吸水性ポリマー組成物。

(12) ドライネス性が少なくとも 40 である請求項 8 に記載の高吸水性ポリマー組成物を含む高吸水性物品。

(5) 後架橋剤の添加後のポリマーゲルを後架橋させ、かつ、ポリマーを乾燥するために約 100℃～200℃で加熱する請求項 1 に記載の高吸水性ポリマー組成物の製造方法。

(6) 多官能モノマーがテトラアリルオキシエタンであり、後架橋剤がエチレングリコールのジグリシジルエーテルである請求項 1 に記載の高吸水性ポリマー組成物の製造方法。

(7) 還元剤がアスコルビン酸であり、酸化剤が過酸化水素であり、熱分解型フリーラジカル開始剤が 2,2'-アゾビス(アミジノプロパン)ジハイドクロライドである請求項 1 に記載の高吸水性ポリマー組成物の製造方法。

(8) 多官能モノマーがアクリル酸のモル数に対して約 0.075～1 モル%の量で含まれ、多糖類がアクリル酸と多糖類の重量に対して約 0～10 重量%の量で含まれるアクリル酸、多官能モノマーならびに多糖類から成るグラフト共重合体であり、前記のグラフト共重合体はカルボン酸基の約 50～100%が塩基で中和されており、かつ

13 物品がおむつである請求項 12 に記載の高吸水性物品。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は架橋されたポリアクリル酸から作られ、水性ゲルを形成しうるポリマー組成物ならびにその製造方法に関するものである。

特に本発明は水又は他の水性液体の吸収性の優れた高吸水性ポリマー組成物ならびにその製造方法に関するものである。

[従来の技術]

多量の水および水性液体を吸収する能力を有する水不溶性のヒドロゲル形成ポリマーは良く知られた構造体である。そのようなポリマーは高吸水性ポリマー組成物として知られ、部分架橋した酸官能基を持つポリマーで、水または水性液体の中で膨潤するがこれらの流体中には溶けないポリマーである。高吸水性ポリマーはおむつ、女性用衛生用品そして外科的な手当用品として特に有用であることが見い出されている。

高吸水性ポリマー組成物の説明およびその用途は米国特許3669103号と3670731号に記載されている。

米国特許4654039号では水性ゲル形成性ポリマー構造体を示しており、それは実質的に水不溶性であり、わずかに架橋され、部分的に中和されたポリマーとして記載されており、酸基を含む重合性不飽和モノマーと架橋剤とから製造される。そのようなポリマーは酸モノマーと架橋モノマーとを水中にて酸化還元系反応触媒を用いて重合することによって製造され、次いで、酸基を水酸化ナトリウムで部分的に中和し、更にポリマーを乾燥し粉末状化して得ることができる。

英国特許2119384号は水の中でアクリル酸をアクリル酸ナトリウムおよび架橋モノマーと共に過硫酸塩触媒を用いて重合を行い、次いで得られた重合体を乾燥し、そして重合体中のカルボキシル基と反応し得る少なくとも2つの官能基を有する架橋剤と共に加熱することによって得られる高吸水性ポリマー組成物を開示している。

ばおむつ表面のドライネス性が減少することになる。大きな再吸収能力を持つポリマーは加圧下で低い吸収性しか示さず、弾性率も低く、同じくおむつ表面のドライネス性を低下させることになる。

高吸水性ポリマー組成物は、例えばポリマーがおむつに使用される場合は、結果として改良されたおむつ表面のドライネス性が得られるようなバランスした性能を備える必要がある。

[発明が解決しようとする課題]

本発明は上記従来技術の欠点を改良し、加圧下での吸収性、再吸収能力、弾性率、ドライネス性などがバランスして優れた高吸水性ポリマー組成物及びその製法ならびにそれから成る応用物品を提供せんとするものである。

本発明の目的は、高吸水性ポリマー組成物、すなわちヒドロゲル形成性ポリマー組成物を提供することにある。更に、本発明の目的は改良された高吸水性ポリマー組成物を提供するものである。更にまた、本発明の別の目的は高吸水性ポリマー組成物の製造方法を提供するものである。

米国特許4497930号には、アクリル酸を逆相エマルジョンで重合し、次いでジエポキシド化合物で架橋することにより高吸水性ポリマー組成物が得られることを開示している。

米国特許4295987号では、高吸水性ポリマーは、アクリル酸と多官能アクリレートモノマーとを水の中で過硫酸塩触媒を用いて重合し、次いで苛性アルカリで酸基を中和し、更に追加的に架橋するため酢酸亜鉛などの2価のカチオン塩中で混合することによって作られる。

その他、例えば米国特許4076663号、4552938号、4507438号及び4535098号等他の多くの特許にも、高吸水性ポリマーとその用途について開示されている。

多くの改良が数年に亘り高吸水性ポリマーの性能と特性において、例えばゲル強度や再吸収能力などについてなされて来ている。しかしながらそのような高吸水性ポリマーはバランスのとれた性質をもっていない。典型的には高いゲル強度を有するポリマーは再吸収能力が低く、結果として例え

また別の面から言えば本発明は、高吸水性ポリマー組成物を使って作られた物品に関する。

[課題を解決するための手段]

上記課題を解決するために本発明は次の構成を有する。

(1) (a)アクリル酸、水溶性多糖類および1分子当たり少なくとも2つの重合性エチレン性不飽和二重結合を有する多官能モノマーから成る水溶液であって、前記アクリル酸と多糖類はその合計重量に基づいてアクリル酸約90～100重量%、多糖類約0～10重量%の範囲で用いられ、前記多官能モノマーはアクリル酸のモル数に基づき約0.075～1モル%の割合で用いられ、前記アクリル酸ならびに多糖類はアクリル酸、多糖類および水の重量に基づいて約5～30重量%である水溶液に、

(b) 酸化還元系触媒と熱分解型フリーラジカル開始剤から成り、酸化還元系触媒の還元剤の部分がアクリル酸のモル数に対して約 $6 \times 10^{-5} \sim 2.5 \times 10^{-3}$ モル%であり、酸化剤部分がアクリル

酸のモル数に対して約 $3.4 \times 10^{-3} \sim 0.42$ モル%であり、また熱分解型フリーラジカル開始剤がアクリル酸の重量に対して約 $0.1 \sim 0.4$ 重量%の量で含まれてなる酸化還元系触媒と熱分解型フリーラジカル開始剤から成る触媒が、約 $5 \sim 20^\circ\text{C}$ の温度で前記水溶液に添加され、

(c) 発熱を伴う反応で、反応系は断熱条件下で 90°C を越えない最高温度まで上昇させられ、それによってポリマーゲルを形成し、

(d) 残存モノマー含有量が 1000 ppm 以下に減少するのに十分な時間、反応系の温度を最高温度の 10°C 以内に保ち、

(e) 塩基水溶液でポリマー中のカルボン酸基の約 $50 \sim 100\%$ を中和させ、

(f) カルボン酸基とイオン結合あるいは共有結合を形成することができる少なくとも2つの基を有する多官能化合物から成る後架橋剤をアクリル酸のモル数に対して約 $0.05 \sim 1.5$ モル%の量で加え、

(g) ポリマーを約 10% 重量以下の水分含有量

(5) 後架橋剤の添加後のポリマーゲルを後架橋させ、かつ、ポリマーを乾燥するために約 $100^\circ\text{C} \sim 200^\circ\text{C}$ で加熱する前記第1項に記載の高吸水性ポリマー組成物の製造方法。

(6) 多官能モノマーがテトラアシルオキシエタンであり、後架橋剤がエチレングリコールのジグリシジルエーテルである前記第1項に記載の高吸水性ポリマー組成物の製造方法。

(7) 還元剤がアスコルビン酸であり、酸化剤が過酸化水素であり、熱分解型フリーラジカル開始剤が2,2'-アソビス(アミノプロパン)ジハイドクロライドである前記第1項に記載の高吸水性ポリマー組成物の製造方法。

(8) 多官能モノマーがアクリル酸のモル数に対して約 $0.075 \sim 1$ モル%の量で含まれ、多糖類がアクリル酸と多糖類の重量に対して約 $0 \sim 10$ 重量%の量で含まれるアクリル酸、多官能モノマーならびに多糖類から成るグラフト共重合体であり、前記のグラフト共重合体はカルボン酸基の約 $50 \sim 100\%$ が塩基で中和されており、かつ

となるまで約 $20^\circ\text{C} \sim 200^\circ\text{C}$ の温度で加熱乾燥し、

(h) そしてポリマーを約 $20 \sim 400$ メッシュの粒子サイズに粉碎する工程を含む高吸水性ポリマーの製造方法。

(2) 多糖類が天然デンプンである前記第1項に記載の高吸水性ポリマー組成物の製造方法。

(3) 多官能モノマーは約 $0.1 \sim 0.3$ モル%の量であり、酸化還元系触媒の還元剤の部分は約 $6 \times 10^{-4} \sim 2.5 \times 10^{-3}$ モル%の量であり、酸化剤の部分は約 $0.15 \sim 0.25$ モル%の量であり、熱分解型フリーラジカル開始剤は約 $0.25 \sim 0.35$ 重量%の量で含まれ、そして後架橋剤は約 $0.05 \sim 0.15$ モル%の量である前記第1項に記載の高吸水性ポリマー組成物の製造方法。

(4) 反応系の最高温度が約 $60^\circ\text{C} \sim 75^\circ\text{C}$ であり、反応系が最高温度の 5°C 内に保たれてなる前記第1項に記載の高吸水性ポリマー組成物の製造方法。

アクリル酸のモル数に対して約 $0.05 \sim 1.5$ モル%の量の多官能化合物から成る後架橋剤で後架橋されており、水分含有量が 10 重量%以下で、約 $20 \sim 400$ メッシュの粒子サイズを有し、最低 28 g/g の加圧下の吸収性、最低 35 g/g の再吸収能力および最低 $8.0 \times 10^4 \text{ dyn/cm}^2$ の弾性率を有する高吸水性ポリマー組成物。

(9) 多糖類が天然デンプンである前記第8項に記載の高吸水性ポリマー組成物。

(10) 多官能モノマーが約 $0.1 \sim 0.3$ モル%の量で含まれ、後架橋剤が約 $0.05 \sim 0.15$ モル%の量で含まれる前記第8項に記載の高吸水性ポリマー組成物。

(11) 多官能モノマーがテトラアシルオキシエタンであり後架橋剤がエチレングリコールのジグリシジルエーテルである前記第8項に記載の高吸水性ポリマー組成物。

(12) ドライネス性が少なくとも 40 である前記第8項に記載の高吸水性ポリマー組成物を含む高吸水性物品。

(3) 物品がおむつである前記第12項に記載の高吸水性物品。

本発明における高吸水性ポリマー組成物を作るために使用される第1のモノマーはアクリル酸である。アクリル酸と共重合される架橋モノマーは1分子当たり少なくとも2つの重合性官能基を有する多エチレン性の不飽和重合性モノマーであり、それは水に溶解するかあるいはアクリル酸水溶液に溶解する。

かかる重合性官能基の例としては例えばアクリル基、メタクリル基、アリル基およびビニル基などがある。

上記の架橋モノマーとしてはポリオールのアクリル酸エステル、ポリオールのポリメタクリル酸エステル、ポリアリルアミン、ポリアリルエーテル、ポリアクリルアミド化合物、ポリメタクリルアミド化合物およびジビニル化合物が含まれる。

架橋モノマーの具体例としては、テトラアリルオキシエタン、N, N'-メチレンビスアクリル

アミド、N, N'-メチレンビスメタクリルアミド、トリアリルアミン、トリメチロールプロパントリアクリレート、グリセロールプロポキシトリアクリレート、ジビニルベンゼンおよびこれらに類似のものが挙げられる。

本発明における高吸水性ポリマー組成物を製造するために必要に応じて使用される選択的な成分は水溶性多糖類であり、例えばそれらはデンプン、水溶性セルロースおよびポリガラクトマンナンなどである。

好適なデンプンには、天然デンプン、例えば、さつまいもデンプン、ジャガイモデンプン、小麦デンプン、とうもろこしデンプン、米デンプン、タピオカデンプンなどがある。

加工あるいは変性デンプンとしてはジアルデヒドデンプン、アルキルエーテル化デンプン、アリルエーテル化デンプン、オキシアルキル化デンプン、アミノエチルエーテル化デンプン及びシアノエチルエーテル化デンプンなども、また、好適なものとして挙げられる。

本発明で有用な水溶性セルロースには、木、茎、シュロ皮繊維、綿毛種等を原料として得られるものがあり、またヒドロキシアルキルセルロースやカルボキシメチルセルロース、メチルセルロース等を形成するために上記セルロース原料から誘導されたもの等が挙げられる。

好適なポリガラクトマンナンとしてはグアーガム、ローカストビーンガムがそのヒドロキシアルキル、カルボキシアルキルおよびアミノアルキル誘導体と同様に用いられる。

本発明において使用される好適な多糖類は、例えば、小麦デンプン、とうもろこしデンプンおよびアルファデンプンのような天然澱粉である。

本発明における高吸水性ポリマー組成物の製造に際し、アクリル酸と水溶性多糖類とがアクリル酸約90～100重量%、水溶性多糖類を0～約10重量%の量で反応させられる。その際の重量%はアクリル酸と多糖類の重量に基づくものである。多エチレン性の不飽和架橋モノマーの量はアクリル酸のモル数に基づいて約0.075～1モ

ル%の範囲でより好ましくは約0.1～0.3モル%の範囲で用いられる。

本発明において使用される重合触媒は酸化還元系触媒と熱分解型の双方である。酸化還元系触媒は重合反応を開始しかつ実質的に重合反応を達成するために使用される。熱分解型触媒は生成物中の残存遊離モノマー含有量を重量当り1000ppm以下に減少させるために使用される。

酸化還元系(レドックス)触媒について言えば、通常知られている水溶性還元剤および酸化剤が本発明に使用できる。還元剤の例としてはアスコルビン酸、アルカリ金属亜硫酸塩、アルカリ金属重亜硫酸塩、アンモニウム亜硫酸塩、アンモニウム重亜硫酸塩、アルカリ金属亜硫酸水素塩、アンモニウム亜硫酸水素塩、例えば硫酸鉄のような鉄金属塩、糖類、アルデヒド類、第一級または第二級アルコール類およびこれらの類似物などがある。

酸化剤としては過酸化水素、アルカリ金属過硫酸塩、アンモニウム過硫酸塩、アルキルハイドロパーオキサイド類、過エステル類、ジアクリル過

酸化物、銀塩、ならびにこれらの類似物のような化合物が含まれる。

特に好適な酸化還元触媒の組合わせはアスコルビン酸と過酸化水素である。

本発明において優れた特性を持つ高吸水性ポリマー組成物を得るために還元剤はアクリル酸のモル量に基づいて約 6×10^{-5} から 2.5×10^{-3} モル%の量で、好ましくは 6×10^{-4} から 2.5×10^{-3} モル%の量で使用される。酸化剤の量は前記アクリル酸のモル量に基づいて約 3.4×10^{-3} から 0.42 モル%、好ましくは約 0.15 から 0.25 モル%の範囲で用いられる。

アクリル酸モノマーと架橋モノマーの重合を確実に完結させるために熱分解型の触媒もまたこの重合反応に用いられる。有用な熱分解型のフリーラジカル開始剤としてはアゾ系の反応開始剤があり、いわゆる $-N=N-$ 原子構造を持つ化合物である。水あるいはアクリル酸水混合物中でいくらかの溶解性を有し、かつまた 30°C あるいはそれ以上の温度で 10 時間の半減期をもつアゾ化合物

であればいかなるものでも使用可能である。

有用なアゾ系反応開始剤の例としては例えば $2,2'$ -アゾビス(アミジノプロパン)ジハイドロクロライド、 $4,4'$ -アゾビス(シアノバレリック酸)、 $4,4'$ -ブチルアゾーシアノバレリック酸、 $2,2'$ -アゾビス(イソブチロニトリル)などが挙げられる。好適に用いられるアゾ系反応開始剤は $2,2'$ -アゾビス(アミジノプロパン)ジハイドロクロライドである。熱分解型フリーラジカル開始剤はアクリル酸の重量に基づいて約 0.1 から 0.4 重量%、好ましくは 0.25 から 0.35 重量%の量で用いられる。

本発明のポリマー組成物を製造するための重合はアクリル酸と多糖類とが合計約 $5 \sim 30$ 重量%の濃度の水の中で行われる。上記濃度の重量%は水とアクリル酸および多糖類との総重量に基づく濃度である。

本発明のポリマー組成物を製造するのに使用されるプロセスは断熱反応であり、まず約 $5 \sim 20^\circ\text{C}$ の温度で開始され約 90°C の最高温度を越えな

い温度に温度上昇させられる。一般的には最高温度は約 $60 \sim 75^\circ\text{C}$ であろう。

最高温度に到達するに要求される時間はモノマーの濃度、触媒の量、および反応バッチの大きさ、使われる触媒種類そして反応系が断熱されるか否かに依存して変化しうる。

一般的にはこの時間は約 $1 \sim 2$ 時間であろう。最高温度に達した後、温度は最高温度の約 10°C 以内に保たれ、好適には約 $1 \sim 12$ 時間最高温度の約 5°C 以内に保って重合を完全に達成し、かつ残余のモノマーが 1000 ppm 以下となるようにする。

本発明のポリマー組成物のカルボン酸基の約 $50 \sim 100$ モル%好適には約 $65 \sim 75$ モル%の量が塩基で中和される。好適な塩基はアルカリ金属水酸化物であり、最も好適な塩基は水酸化ナトリウムである。

他の塩基としては例えばアルカリ土類金属水酸化物、アンモニウム水酸化物、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニウムの炭酸塩、重炭酸

塩、アルコール類、アミン類およびこれらの類似物等も使用できる。

後架橋剤は中和工程を経た後の反応物質に加えられるものであるが、多少の水溶性であり、カルボン酸基あるいはカルボン酸塩の基と反応し得るかまたは結合を形成できる少なくとも2つの反応部分を有する化合物である。エポキシ基、水酸基、アミノ基、フェノール基、ハロヒドリン基などを含む有機化合物が使用に好適である。

更に有用な化合物を付け加えるならば多価の金属があり、例えば亜鉛、チタニウム、アルミニウムおよびジルコニウム等が挙げられ、それらはカルボキシル基とイオン結合を形成する。

有用な後架橋剤の例としてはエチレングリコールジグリシジルエーテル、エピクロルヒドリン、グリセロール、エチレンジアミン、ビスフェノールA、水酸化アルミニウム、硝酸亜鉛、乳酸チタニウム、乳酸ジルコニウムおよびこれらの類似物などがある。

後架橋剤はポリマーにアクリル酸のモル%に基づ

き0.05~1.5モル%の量で、好適には後架橋剤がジグリシジルエーテルの場合約0.05~0.15モル%の量で加えられる。

前述されたように重合反応は外部から熱を供給されることなく行われる断熱反応である。モノマー、即ちアクリル酸、架橋モノマーおよび必要に応じ使用される多糖類は、反応容器の中で水に溶解される。溶存されている酸素は、例えば窒素のような不活性ガスを吹き込んでバブリングすることによって溶液から除去される。そして温度を約5°~20°Cに下げる。重合触媒、即ち熱分解型フリーラジカル開始剤や還元剤および酸化剤は十分に混合して反応容器中に加えられる。重合触媒が添加されると、短い誘導期間のあとに温度が上昇し重合反応が始まる。最高温度には約1~3時間で到達する。最高温度は必要ならば約90°Cをこえないように制御される。一般的には最高温度は通常約60°~75°Cである。最高温度に到達したらポリマーを断熱反応容器中に入れ、残存モノマー含有量が1000ppm以下に減少し、重

合を完全に行わせるために充分な時間保持する。一般的にこの時間は約2~12時間である。重合反応が終了した後、ポリマーゲルは取り出されて小さな粒子に裁断される。

次いで酸基の一部あるいは全部を中和するために塩基水溶液が加えられる。

ポリマーゲルは塩基とポリマーを均一に混合しやすいうようにするために再度、細断される。

次いで、後架橋剤水溶液が加えられ、均一に混合が行われるように、再度、ポリマーゲルは細断される。次いで後架橋剤とカルボキシル基との反応を効果的に行なうためにゲルは約20°~200°Cの温度に加熱される。

この加熱時間は約0.1~3時間である。反応が終了した後、ポリマーゲルを約100°C~200°Cに加熱して水分含有量がおよそ110重量%以下となるまで乾燥する。乾燥されたポリマーは次いで粉碎され、米国標準ふるいでおおよそ20~400メッシュの粒子サイズに粉碎される。

高吸水性ポリマー組成物のポリマー特性を評価

するためにモデルおむつが使用される。モデルおむつは不織布のバックシートの上に200g/cm²の目付を有するパルプ層(14×37cm)を設けることによって構成される。

次いで5gの高吸水性ポリマー組成物をパルプ層の上にできるだけ均一に広げる。次いでポリマー組成物を100g/cm²の目付を有するパルプ層(14×37cm)と不織布トップシートとで覆う。モデルおむつの試験は次のように行われる。

① 0.9重量%の生理食塩水50mlをおむつの中央部に5分間隔で合計150mlの溶液が供給されるまで注ぎこむ。

② 最後の生理食塩水をおむつに供給した5分後と2時間後に、おむつ表面のドライネス性を10人のモニターがおむつにさわって評価する。各人が各時間毎に1~5までの次の等級で評価する。

等級の種類(記載事項、各説明)は次のとおりである。

5:完全に乾いた状態

4:わずかに湿っぽい状態

3:湿っぽい状態

2:少しぬれた状態

1:完全にぬれた状態

③ 各モニターによる等級は各時間毎に合計される。

上記の試験の10人の等級の合計は最低10で最高は50である。本発明の高吸水性ポリマー組成物を使ったおむつのドライネス性の等級は少なくともこの規準で40である。

本発明の高吸水性ポリマー組成物はさらに次の試験によっても評価される。

① 加圧下での吸収性

この試験は20g/cm²の加圧した状態(例えば子供が座っている状態)における高吸水性ポリマー組成物の吸収能力を測定するためのものである。

② 再吸収能力

この試験は高吸水性ポリマー組成物をある程度含水(10g/gの生理食塩水濃度)させ、次いで22g/cm²の圧力(例えばわずかに湿ったおむつを付けた子供が寝ているか座っている時の圧力状

態にある場合に相当する) 下で合計50回剪断を加えたあとの高吸水ポリマー組成物の吸収能力を測定するものである。

③ 弾性率

この試験は、高吸水性ポリマー組成物がゲルの構造が破壊したり、ゲル中の液体が流れ出したりしないぎりぎりの飽和吸収状態で、圧力に対して元の状態を保とうとする能力を測定するものである。

加圧下での吸収能力は自動吸液性試験機、KM350型(協和精工社製)ならびに内径28mm、長さ50mmでその底部に100メッシュの金属網を備えるプラスチック管を用いて測定する。試験には32~100メッシュの大きさのサンプルを使用する。0.100±0.01gの試験試料をプラスチックの管の中に入れ、金網の上に均一に広げる。120gの重りを試料の上に置く。このプラスチック管は下部が生理食塩水(0.9wt/vol. %食塩水)を内蔵した容器となっている上記試験機の多孔性プレートの中央に置く。

弾性率は次のように測定される。テストサンプルの0.50gを人工尿(NaCl 0.8重量%、尿素 2.0重量%、MgSO₄ 7H₂O 0.08重量%、CaCl₂ 0.03重量%の水溶液、重量%は溶液の重量に基づくものである) 25.0gとともにビーカーの中に入れ、均一なゲルを得るために1~3時間放置する。

次にゲルの一部、0.2±0.01gをクリープメータ、モデルRE3305型(山電株式会社製)の上に置き、15g/cm²の一定の負荷の下に変形に対する抵抗を測定する。15g/cm²当りの弾性率は単位応力の単位変形に対する比から計算される。

次に実施例を挙げて本発明を詳細に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。尚、特に明示されていない部や%は重量当りの部や%である。

実施例1

適当な反応容器中にアクリル酸800部、テト

1時間吸収させた後、吸収した生理食塩水の体積(a ml)を測定する。ブランクは高吸水性ポリマー組成物を使わずに同様の方法で行なう(これをb ml)。加圧下での吸収性は(a-b)×10で示される。

再吸収能力は次のように測定する。テストサンプル1.00gを生理食塩水(0.9wt/vol. %食塩水)10.0gの入ったカーの中に入れ、均一なゲルを得るために1時間放置する。

次いで、このゲルをポリエチレン袋に入れ、袋内部の空気を追い出した後、密封する。ゲルを入れたバックを加圧ローラーにセットし、次の条件下で剪断をかける。

ローラーの重量 1kg

ローラーによる剪断速度 1分/回転

回転頻度 50回

剪断荷重(負荷) 22g/cm²

ゲルの再吸収能力は加圧下の吸収性について記載されたと同じ方法を用いてプラスチック管の中に剪断後のゲル1.10gを入れて測定する。

ラリルオキシエタン4部、2.2%酸化デンプン水溶液1818.2部および水1347.8部を加えた。窒素を溶液中に吹き込んでバブリングし、温度を10℃に低下させた。溶存酸素が1ppm以下になったときに、次の触媒を下記の順序で加えた。

水10部中に2.4部の2,2-アゾビスアミジノプロパンジハイドロクロライド;

水10部中に0.2部のアスコルビン酸;

水10部中に2.29部の35%過酸化水素; 短時間の誘導期を経た後、重合が開始し、2時間で最高温度65°~70℃に到達した。生成ゲルを断熱容器内に3時間保って、残存モノマーを1000ppm以下に減少させた。

ポリマーゲルを挽肉機で切断し、次いで640部の水酸化ナトリウムの50%水溶液を加えた。ゲルの温度は水酸化ナトリウム水溶液添加前はおよそ66℃であり、水酸化ナトリウム水溶液の温度は38℃であった。均一な中和を行うため塩基水溶液中で混合すべくゲルを再び細断した。

発熱して88°～93℃まで上昇したゲルに次いで水50部に対し2.4部のエチレングリコールジグリシジルエーテルから成る24℃の溶液を加えた。後架橋剤を均一に分散させるべく、ゲルを再び細断した。ポリマーは次いで回転型ドラムドライヤーを用いて105℃で10%の水分含有量となるまで乾燥した。結果として得られたフレーク状ポリマー組成物は次いで粉碎され20～400メッシュ（米国標準ふるい）の粒子サイズに篩分けされた。

ポリマー組成物は次のような特質を示した。

加圧下の吸収性

(A b. u n d e r P) 29 g / g

再吸収能力

(R e a b C a p) 39 g / g

弾性率

(E l a s t. M o d) 8.8×10^4

dyn / cm²

モデルおむつのドライネス性 5分-43

2時間-43

例	3 a	3 b	3 c	3 d
アスコルビン酸のモル%	6.3×10^{-4}	1.9×10^{-3}	3.15×10^{-3}	6.3×10^{-3}
加圧下での吸収性 g / g	35	32	28	20
再吸収能力 g / g	43	40	38	35
弾 性 率 $\times 10^4$ dyn/cm ²	11.2	10.8	10.5	10.2
モデルおむつのドライネス性				
5 分	45	43	40	28
2 時間	48	47	42	25

この例はレドックス重合反応における使用した還元剤の臨界量を示している。

実施例3dは多い量のアスコルビン酸を含み、劣った特質を有するポリマー組成物を生成した。

実施例4

実施例2

最初のモノマー溶液がアクリル酸800部とテトラアリルオキシエタン4部および水3166部から成る点を除いて、実施例1に記載された同じ方法と構成成分を用いてポリマー組成物が合成された。

結果として得られたポリマー組成物は次のような特性を示した。

加圧下の吸収性 34 g / g

再吸収能力 41 g / g

弾性率 11.2×10^4

dyn / cm²

モデルおむつのドライネス性 5分-45

2時間-46

実施例3

アクリル酸のモル数に対するアスコルビン酸のモル%が変わる以外は実施例2に記載されたと同じ方法を用いて数種類のポリマー組成物を合成した。ポリマー組成物の特性は次のようである。

アクリル酸の重量に基づく2,2'-アゾビスアミジノ・プロパンジハイドロクロライド(A B A P D)の添加量(重量%)が変わる以外は実施例2に記載された同じ方法を用いて数種のポリマー組成物を得た。ポリマー組成物の特性は次のとおりであった。

例	4 a	4 b	4 c	4 d
A B A P D の重量%	0.1	0.3	0.4	0.5
加圧下での 吸収性 g / g	35	32	28	23
再吸収能力 g / g	41	40	38	35
弾 性 率 $\times 10^4$ dyn/cm ²	11.2	10.9	10.5	10.2
モデルおむつのドライネス性				
5 分	45	43	40	38
2 時間	50	45	40	32

この例は熱分解型フリーラジカル開始剤の臨界量を示している。

A B A P D 含有量の多い実施例 4 d の特性は他例の特性より劣っていた。

実施例 5

アクリル酸のモル数に基づく架橋モノマー即ちテトラアリルオキシエタン (T A E) のモル%が変わる以外は実施例 2 に記載されたと同様の方法で数種のポリマー組成物を合成した。ポリマー組成物の特性は次のとおりであった。

例	5 a	5 b	5 c
T E A のモル%	0.057	0.143	0.286
加圧下での 吸収性 g / g	2 5	3 1	3 1
再吸収能力 g / g	3 5	4 0	4 1
弾 性 率 $\times 10^4$ dyn/cm ²	1 0 . 8	1 0 . 9	1 0 . 9
モデルおむつのドライネス性			
5 分	2 8	4 1	4 1
2 時間	2 4	4 5	4 5

この例は架橋モノマーの臨界量を示している。
実施例 5 a は T A E の臨界量よりも少ない量を含み、劣った特性を持つ。

実施例 6

後架橋剤即ちエチレングリコールジグリシジル

エーテル (E G D E) 、の量が変わる以外は実施例 2 に記載された方法と同様の方法で数種のポリマー組成物を合成した。ポリマー組成物の特性は次のようになった。

例	6 a	6 b	6 c	6 d	6 e
E G D E のモル%	.032	.064	.096	0.13	0.16
加圧下での 吸収性 g / g	1 1	2 2	3 1	3 0	2 8
再吸収能力 g / g	4 0	4 1	3 8	3 5	3 3
弾 性 率 $\times 10^4$ dyn/cm ²	7.0	8.8	10.5	10.8	11.0
モデルおむつのドライネス性					
5 分	1 1	3 2	4 0	4 2	4 0
2 時間	3 0	4 5	4 5	4 0	3 5

この例は後架橋剤の臨界量を示している。

実施例 6 c 、6 d だけがあらゆる条件を満たすものである。

実施例 7

例えばエチレングリコールのジグリシジルエーテルのようなグリシジルエーテルは水の存在下塩基性の条件下で加熱すると部分的に加水分解され、それによって架橋剤としての効力が減少する。そこでポリマーとしては実施例 1 に記載された方法に基づき実施例 2 に記載された構成成分を用いて重合を行った。但し中和と後架橋は下記する条件に従った。

肉挽き機で細断されたポリマーゲルに水溶液の温度が 16℃の水酸化ナトリウムの 20% 水溶液 1600 部を加えた。

水酸化ナトリウム水溶液添加前のゲルの温度は約 66℃であった。ゲルは均一な中和が行われるように塩基溶液と混合すべく再び細断した。温度がおよそ 66℃のゲルに 1.25 部のエチレングリコールのジグリシジルエーテル (アクリル酸の

モル数に基づいて0.05モル%)を加えた。ジグリシジルエーテルの温度は4℃であった。ポリマーは次いで実施例1に記載の方法と同様に加熱され、乾燥されかつ粉碎された。

生成したポリマー組成物は次のような特性を示した。

加圧下の吸収性	31 g / g
再吸収能力	38 g / g
弾性率	10.5×10^4 dyn / cm
モデルおむつドライネス性	5分-40 2時間-45

ジグリシジルエーテルの添加と反応開始の間、約65°～70℃の最高温度を保つことによって架橋剤の効果は大きくなる。従ってアクリル酸のモル数に基づいて、0.05モル%ほどの低い量でジグリシジルエーテルを使用して、満足のいく生成物を得ることができる。

比較例 A

市場で入手できるおむつに使われるポリマー組成物を取り出して試験し、本発明のポリマー組成物と比較した。(但し、“サンウェットIM-1000”と“IM-1500”はおむつに使用される前のポリマーについて比較した。)その結果は次のとおりであった。

ポリマー組成物	ドライネス性		加圧下での吸収性 g / g	再吸収能力 g / g	弾性率 10^4 dyn/cm
	5分間	2時間			
“ルブスデラックス” (Levs Deluxe) (P & G社製)	36	38	27	20	11.8
“ウルトラパンパースプラス” (Ultra Pampers plus) (P & G社製)	37	37	26	26	13.1
“ウルトラパンパース” (Ultra Pampers) (P & G社製)	34	36	23	28	9.9
“スナッグムス ウルトラ” (Snuggums Ultra) (キンバリークラーク社製)	34	38	24	29	8.4
“レギュラーパンパース” (Regular Pampers) (P & G社製)	31	33	25	23	12.7
“ハギイス スーパートリム” (Huggies Supertrim) (キンバリークラーク社製)	31	35	21	31	7.8
“シックパンパースプラス” (Thick Pampers Plus) (P & G社製)	29	33	25	27	8.6
“サンウェットIM-1500” (Sanwet IM-1500) (三洋化成株式会社製)	30	38	12	38	7.4
“サンウェットIM-1000” (Sanwet IM-1000) (三洋化成株式会社製)	22	35	3	10	4.7
本発明品 (実施例 1)	43	43	29	39	8.8

本発明の概念、好ましい具体例および製造方法は本願の明細書に既に説明した。しかしながら本発明の保護範囲は開示された特別な形態に限定されるものではない。本発明の趣旨から外れない限り種々の変更はさしつかえない。

[発明の効果]

本発明は、加圧下での吸収性、再吸収能力、弾性率、ドライネス性などの性能がバランスして優れている高吸水性ポリマー組成物ならびにその製造方法また、かかるポリマー組成物を用いた高吸水性の応用物品を提供し得る。

特許出願人 三洋化成工業株式会社

同 ヘキスト セラニーズ コーポレーション

代理人 弁理士 池 内 寛 幸



第 1 頁の続き

⑤Int. Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号
A 61 L 15/60		
C 08 F 2/44	M C S	8215-4 J
265/02	M Q M	7142-4 J
291/00	M R B	7142-4 J
⑫発 明 者 増 田 房 義	京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋化成工業株式会社内	
⑫発 明 者 ダグラス ロナルド	アメリカ合衆国バージニア州23320, チェサピーク, ニュー	
チャンバース	ー ミル ドライブ 1241	
⑫発 明 者 ヒューバート ヘンリ	アメリカ合衆国バージニア州23321, チェサピーク, デュ	
イ フォウラー, ジュ	ーク オブ グローシェスター ドライブ 4121	
ニア		